Die Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Sauerstoff

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Werner Heimsoeth

aus Bielefeld

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1935
Tag der Promotion: 20. Juni 1935

Günthers Buchdruckerei, Saalfeld Ostpr.

143

Referenten:
Prof. Dr. M. Bodenstein
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vor einiger Zeit haben Bodenstein und Schenk (1) die Kinetik der photochemischen Chlorwasserstoffbildung in Gegenwart von viel Sauerstoff untersucht. Sie fanden, daß Wasserstoffatome bei jedem sterisch begünstigten Dreierstoß an Sauerstoff angelagert und in der Folge verbraucht werden. Dies Ergebnis ließ sich leicht in Uebereinstimmung bringen mit den Vorstellungen von Haber und Mitarbeitern (2) über die Knallgasreaktion und den photochemischen Versuchen von Frankenburger und Klinkhardt (3) über die mit Quecksilber sensibilisierte Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, wenn man die Reaktion

$$H + O_2 + H_2 = H_2O + OH \qquad (1a)$$

zerlegte in die beiden Teilprozesse

$$H + O_2 + M = HO_2 + M \qquad (1)$$

$$HO_2 + H_2 = H_2O + OH \qquad (2)$$

An Stelle von Reaktion (2) können im Falle der Chlorknallgasreaktion andere Vorgänge treten.

Völlig unvereinbar jedoch mit diesen Ergebnissen ist die „Marshall-Kette" (4), die über

$$H + O_2 = HO_2 \qquad (3)$$

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H \ldots \qquad (4)$$

unter Wasserstoffperoxydbildung zur Regenerierung des H-Atoms führt. Dieser Mechanismus ist unter Hinzunahme einer Reaktion

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 \qquad (5)$$

häufig von Bates und Mitarbeitern (5—9) verteidigt worden, die ebenfalls die Hg-sensibilisierte Reaktion zwischen H_2 und O_2 untersuchten und bis zu 85%iges H_2O_2 als Reaktionsprodukt nachweisen konnten. Der Widerspruch in den Ergebnissen dieser verschiedenartigen Untersuchungen ließ es wünschenswert erscheinen, die Reaktion von H-Atomen mit O_2 ohne Zuhilfenahme eines Sensibilisators zu studieren, um die vielleicht hierdurch bedingten Kom-

plikationen auszuschalten. Die Entladung mußte zur Erzeugung der H-Atome ebenfalls ausscheiden, da bei den in Frage kommenden Drucken Dreierstöße zu selten sind.

Für die vorliegende Aufgabe blieb also nur die thermische Spaltung des Wasserstoffs mit nachfolgender rascher Kühlung an Wänden, die eine Wiedervereinigung der Atome nicht begünstigen.

Während diese Untersuchung im Gange war, erschien eine Reihe weiterer Arbeiten über das vorliegende Gebiet. Ihre Ergebnisse werden am Schluß erörtert.

Die Erzeugung der H—Atome

Die thermische Spaltung des Wasserstoffs kann erstens an heißen Körpern, etwa elektrisch geheizten Wolfram-Wendeln, zweitens im Lichtbogen erfolgen. Ueber die erste Methode haben kürzlich Kroepelin u. Vogel (10) ihre Erfahrungen mitgeteilt. Sie ließen Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von einigen Litern pro Stunde (von Atmosphärendruck) bei einem Druck von wenigen cm Hg an Wendeln vorbeiströmen, die in einem mit Phosphorsäure ausgekleideten, wassergekühlten Glasrohr brannten, und bestimmten den Gehalt an Atomen aus der Hydrierung vorgelegter Oelsäure. Sie behaupten, 2—8% Atome mühelos erhalten zu haben. Abgesehen davon, daß die Reaktion zwischen atomarem Wasserstoff und Oelsäure in ihrem Mechanismus nicht hinreichend bekannt ist (11), um darauf eine Bestimmung der H-Konzentration zu gründen, macht die Kenntnis der Vereinigungsgeschwindigkeit von H-Atomen diese hohe Ausbeute bei den verwendeten Drucken unwahrscheinlich.

Die Vereinigung der H-Atome ist zuletzt behandelt worden von Steiner u. Wicke (12), Steiner (13), Amdur u. Robinson (14), Smallwood (15), Farkas u. Sachsse (16) und Senftleben u. Hein (17). Es besteht kein Zweifel, daß sie bei etwa jedem Dreierstoß vonstatten geht, wobei der Streit um die verschiedene Wirksamkeit von Atom und Molekül als drittem Stoßpartner für diese Untersuchung ohne Belang ist. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich ziemlich übereinstimmend (mit Ausnahme von Smallwood) zu etwa $10^{16} cm^6 Mol^{-2} sec^{-1}$ für H_2 als

Partner. Man kann daher aus den von Kroepelin und Vogel mitgeteilten Daten die höchstmögliche Atomausbeute abschätzen.

Wir wollen die Wirkung des Atoms als Dreierstoßpartner vernachlässigen und die Konzentration von H_2 während der Vereinigung der Atome als konstant betrachten. Da der Dissoziationsgrad von H_2 bei 2700°K und 20 mm Hg-Druck nach den von Zeise (18) zusammengestellten K_p-Werten etwa 18% beträgt und die Konstante k nur größenordnungsmäßig bekannt ist, sind diese Näherungen erlaubt. Dann gilt

$$-d\,[H]/dt = k \cdot [H]^2 \cdot [H_2]$$

daraus $$[H] = [H]_0/1+k\,[H]_0 \cdot [H_2] \cdot t.$$

Ist nun $$k \cdot [H]_0 \cdot [H_2] \cdot t \gg 1,$$

was z. B. bei $p \geqq 20$ mm, $[H]_0 \geqq 5\%$ und einer Verweilzeit t von einigen Hundertstel Sekunden stets der Fall ist, so ergibt sich

$$[H] = 1/k\,[H_2] \cdot t.$$

Wie man sieht, ist unter den Bedingungen dieser Versuche die Endkonzentration der Atome von der Anfangskonzentration weitgehend unabhängig.

Setzt man, wie angegeben, die Strömungsgeschwindigkeit gleich 4 l/h und dann willkürlich den Druck $p = 20$ mm, entsprechend 40 ccm H_2/sec, so dürfte, wenn man die durch die Verwendung von Glas bedingten Gefäßdimensionen berücksichtigt, die Verweilzeit des Gases zwischen Wendeln und Oelsäure mindestens $^1/_{10}$ sec betragen haben. Daraus errechnet sich eine Endkonzentration von etwa 0.08%H, sofern keine Vereinigung an der Wand stattfindet. Die mitgeteilten, überaus günstigen Ergebnisse der genannten Autoren erscheinen hiernach sehr zweifelhaft.

Ferner liegt eine Mitteilung von Havlicek vor (19) über die Erzeugung atomarmen Wasserstoffs im Lichtbogen. Der Wasserstoff strömt unter Atmosphärendruck durch eine Anode, die als wassergekühlter Wolfram-Zylinder ausgebildet ist, durch ein Rekombinationrohr und einen Katalysator, die beide von einem Wasserkalorimeter umgeben sind. Nach einer Zeit von etwa $^1/_3$ sec nach dem Verlassen der Anode, entsprechend einem Weg von 12 cm, soll der Wasserstoff noch zu 7% dissoziiert sein.

Hieraus schließt der Autor auf eine Anfangsdissoziation von 15%. In einem als Beispiel angeführten Versuch erscheint jedoch nicht die gesamte Rekombinationswärme, geschweige denn der Wärmeinhalt des H_2 zwischen 300 und 3300°K, der zur Erreichung einer Dissoziation von 15% etwa erforderlichen Temperatur, längs des Rekombinationsweges in den Kalorimetern. Da die mitgeteilten Ergebnisse auch sonst (monomolekularer Verlauf der Abklingung) in krassem Widerspruch stehen zu dem, was bisher über atomaren Wasserstoff an Erfahrungen vorliegt, muß man auf einen Irrtum schließen.

Haber u. Oppenheimer (20) benutzten zur Aktivierung von Wasserstoff im Lichtbogen eine Wolfram-Punktlampe. Sie erhielten etwa 10^{-4} % H bei 100 mm Hg und einigen Hundert °C. Bei ihnen kam es jedoch nicht auf optimale Ausbeuten an, weshalb man aus ihren Versuchen nicht eine mangelhafte Eignung des Lichtbogens zur H_2-Aktivierung entnehmen darf.

Es wurden nun zunächst Versuche mit beiden Methoden angestellt.

a) Aktivierung an W-Wendeln.

Die Vorbehandlung des Wasserstoffs blieb im Verlauf der Versuche gleich. H_2 wurde einer Bombe entnommen, durchströmte einen Pd-Asbestofen, konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Glasfilter, Strömungsmesser, eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierfalle, und gelangte darauf durch ein Nadelventil in den Niederdruckteil der Apparatur.

Die Heizwendel befand sich in einem wassergekühlten Glasrohr, das zur Einschränkung der Wandrekombination mit öliger Phosphorsäure vergiftet war (21). Es erwies sich als notwendig, den Wasserdampfdruck der Säure durch Erhitzen des präparierten Rohres auf einige Hundert °C im elektrischen Ofen auf ein solches Maß herabzusetzen, daß die Zerstäubung der Wendeln in erträglichen Grenzen blieb. Die benutzten Wendeln hatten eine Drahtstärke von 0.6 mm und erreichten bei einer Aufnahme von 1.5 KW eine Temperatur von 2800°K. Das Rohr war unterhalb der Wendeln zu einem engen Kühler verengt. Das Volumen von der Mitte der Wendeln bis

zum Ende des Kühlers betrug etwa 9 ccm. Zunächst wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 110 ccmH_2/sec bei einem Druck von 17—18 mm Hg gearbeitet.

b) Bestimmung der H-Konzentration.

Die Ermittlung der H-Konzentration am Ende des Kühlrohrs erfolgte durch Zusatz von etwa 2 % Brom und Bestimmung des gebildeten Bromwasserstoffs, der zusammen mit dem Bromüberschuß hinter dem Reaktionsgefäß mit flüssiger Luft ausgefroren wurde, mittels der Jodid-Jodat-Methode. Die Reaktion

$$H + Br_2 = HBr + Br \qquad (I)$$

hat nach Bodenstein u. Jung (22) keine nennenswerte Aktivierungswärme, ebenso aber auch nicht die Reaktion

$$H + HBr = H_2 + Br \qquad (II),$$

was aus der Temperaturunabhängigkeit des Verhältnis $k_I/k_{II} = 8.4$ gefolgert wurde. Die Durchmischung der Gase erfolgt auf einer Strecke von wenigen Millimetern, das bedeutet bei der hohen Geschwindigkeit des H_2-Strahles, in einem Zeitraum von höchstens 10^{-3}sec. Man kann hieraus leicht überschlagen, daß die Br_2-Konzentration längs des Reaktionsweges rascher ansteigt als die HBr-Konzentration. Damit ist der Anteil der Reaktion (II) am Gesamtumsatz sicher viel kleiner als $^1/_8$. Wir werden zudem sehen, daß Fehler von 10 oder 20 % für die späteren Versuche ohne jeden Belang sind.

Die Reaktion

$$Br + H_2 = HBr + H \qquad (III)$$

scheidet hier ebenfalls aus, da sie mit einer Aktivierungswärme von 17.6 kcal behaftet ist (23,24). Die Br-Atome verschwinden bei jedem Stoß an die Wand (23, 25).

Es wurden auf diese Weise H-Konzentrationen von 0.07 bis 0.08% gemessen gegenüber einer aus den Versuchsdaten berechneten (s. oben) von 0.1%, wobei wiederum die Wand als unwirksam betrachtet wurde. Diese Uebereinstimmung mag für die Berechtigung der gemachten Annahmen sprechen.

Da behauptet worden war, daß das Gefäßmaterial von Einfluß auf die Wirksamkeit der Wandvergiftung sei, wurden verschiedene Glassorten ausprobiert, schließlich auch Quarz. Wie zu erwarten (21), ergab sich kein Unterschied.

In weiteren Versuchen wurde daher ein Rohr aus Quarz verwandt, das so klein wie möglich dimensioniert war. Der Kühlraum hatte ein Volumen von ca. 2 ccm. Die Strömungsgeschwindigkeit des H_2 wurde auf 330 ccm/sec bei einem Druck von 40 mm gebracht. Der Wasserstoff verließ den Kühler mit einer Geschwindigkeit von etwa 16 m/sec, einer Temperatur von 50 °C und einem Atomgehalt von 0.2% statt 0.3% nach der Rechnung.

c) Aktivierung im Lichtbogen.

Bevor die eigentliche Aufgabe in Angriff genommen wurde, sollte festgestellt werden, ob man mit Hilfe eines Wolfram-Lichtbogens zu höheren Ausbeuten gelangen würde. Da es schwierig ist, den Wasserstoff so zu führen, daß er durch den Bogen unmittelbar in einen Kühler gelangt, wurde es vorgezogen, ihn zwangsweise durch die Anode zu schicken. Da die Verweilzeit innerhalb der Bohrung der Anode, die natürlich nicht annähernd die Bogentemperatur erreicht, zur Einstellung des Gleichgewichts wahrscheinlich ausreicht, unterscheidet sich diese Art der Aktivierung nicht prinzipiell von der durch Wendeln. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der gesamte Wasserstoff zumindest die Temperatur der Anode erreicht und nicht in Wirbeln an der heißen Zone vorbeiströmen kann. Da wir gesehen haben, daß die Anfangskonzentration der Atome nicht sehr bedeutungsvoll ist, kann man auf die Erreichung einer möglichst hohen Temperatur verzichten, sofern eine Dissoziation von einigen Prozenten gesichert ist. Hierzu würde schon eine Anodentemperatur von 2600°K ausreichen.

Die endgültige Anordnung zeigt die Abbildung. Die Anode ist eine Wolfram-Halbkugel von 4 mm Radius, die mit einer 1 mm-Bohrung versehen und in eine dünne W-Scheibe eingepaßt ist. Ein Eisenring mit wassergekühlter Stromzuführung, der auf dem planen Boden des doppelwandigen Quarzgefäßes Q aufliegt und gegen diesen

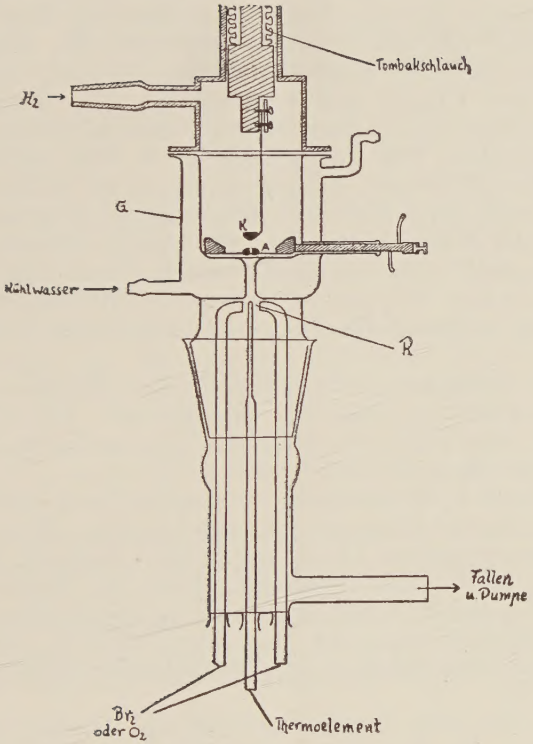
Tombakschlauch
H_2
G
K
A
Kühlwasser
R
Fallen u. Pumpe
Br_2 oder O_2
Thermoelement

Abb. 1

mit Asbest einigermaßen abgedichtet ist, trägt das Anodenblech. An das Quarzgefäß ist ein Messingteil angekittet mit der nichtgezeichneten, hochvakuumdichten Senkvorrichtung für die W-Kathode K und der H_2-Zuführung. Unterhalb der Anode durchsetzt den Kühlmantel des Quarzgefäßes ein Röhrchen von 5 mm lichter Weite und 15 mm Länge, das oben konisch erweitert ist. Der Wasserstoff strömt von oben nach unten durch den Bogen, der durch Senken der Kathode gezündet wird, durch die Anode, den Kühler und vermengt sich an dessen Ende mit dem Reaktionspartner, der aus den seitlichen Rohren bei R zuströmt. Die Temperatur bei R wird mittels eines von unten eingesetzten Thermoelementes mit dünnem Glasmantel gemessen. Aus dem Reaktionsgefäß gelangen die Gase in die Ausfrierfallen und zur Pumpe. Es erwies sich als notwendig, zum Ausfrieren von Br_2 und HBr vier bis fünf besonders wirksame Vierkugelfallen hintereinanderzuschalten, während für H_2O und H_2O_2 zwei Fallen ausreichten.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs betrug etwa 280 ccm/sec bei 36—38 mm Hg. Da das Kühlrohr ein Volumen von etwa 0.7 ccm besaß, war die Verweilzeit darin $2—3 \cdot 10^{-3}$ sec.

Das zur H-Bestimmung verwandte Brom strömte aus dem in einem Thermostaten geschüttelten Vorratsgefäß unter seinem eigenen Druck durch ein Glasventil und eine Kapillare in das Reaktionsgefäß. Statt des Broms konnte durch die gleichen Zuführungsrohre vermittels eines Nadelventils Bombensauerstoff eingeführt werden, der zuvor mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet war.

Die Versuche ergaben als günstige Bedingungen für den Bogen eine Stromstärke von 10 A bei 32 V. Unter diesen Bedingungen war die Temperatur der Anode etwa 2800°K. Zur Messung wurde ein Teilstrahlungspyrometer benutzt. Der Wasserstoff hatte am Ende des Kühlers eine Temperatur von etwa 80° C, durch Zusatz von Sauerstoff erniedrigte sie sich in entsprechendem Maße. Es wurden Kupfer-Konstanten-Elemente verschiedener Drahtstärken bis herab zu 0.09 mm benutzt. Es ergab sich kein Gang der Meßwerte, woraus auf eine ausreichende Wärmeleitung durch den Schutzmantel hindurch geschlos-

sen wurde. Da die Bestrahlung durch die 20 mm entfernte Anode berücksichtigt werden muß, ist die gemessene Temperatur als oberer Grenzwert zu betrachten. Die Bromkonzentration zeigte keinen Einfluß auf die Atomausbeute und wurde bei 3% gehalten.

Unter den geschilderten Bedingungen ließen sich die Reaktionsprodukte nach 5—6 min Versuchsdauer bequem bestimmen. Es ergaben sich Atom-Konzentrationen von 0.5 bis 0.1%, je nach dem Zustand der Kühlerwand. Die Zerstäubung des Wolframs ließ sich durch sorgfältige Trocknung des H_2, Einbrennen der HPO_3 im oberen Teil des Kühlers und sorgfältiges Auspumpen der Apparatur mit der Hg-Pumpe vor dem Versuch weitgehend herabmindern, doch bewirkte die Bildung eines W-Beschlages im Oberteil des Kühlers ein langsames Absinken der Ausbeute und machte eine Reinigung nach etwa 1 Stunde Brennzeit erforderlich.

Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des H_2 setzte wegen der beschränkten Leistungsfähigkeit der benutzten Oelpumpe auch den Druck herauf und ergab daher keine erhöhte Ausbeute an Atomen außerhalb der normalen Schwankungen, wohl aber eine Erhöhung der Temperatur. Es wurde daher darauf verzichtet, die Strömungsgeschwindigkeit im Lauf der Versuche zu verändern.

Die Apparatur arbeitete zufriedenstellend und wurde zur Untersuchung der Reaktion $H + O_2$ angewandt. Der Vorteil der etwas höheren H-Konzentration gegenüber der Wendel-Methode ist durch die schnellere Kühlung bedingt und wird aufgewogen durch die naturgemäß stärkere Zerstäubung von Wolfram im Lichtbogen.

Versuche mit Sauerstoff

In diesen Versuchen wurde dem Wasserstoff 10 bis 50 % Sauerstoff beigemischt. Die Reaktionsprodukte wurden nach einem Versuch von etwa 5—10 min Dauer in eine besonders kleine Falle detilliert, gewogen, und das H_2O_2 anschließend mit KJ und n/100 $Na_2S_2O_3$ bestimmt. In den Versuchen der Tabelle 1, bei denen kein Wasser angegeben ist, wurde H_2O und H_2O_2 in einer großen

Schliffalle aufgefangen, die Falle kalt abgenommen und mit Wasser gefüllt, um zu vermeiden, daß H_2O_2 etwa beim Auftauen an der Wand zerstört würde. Je ein oder zwei Versuche mit O_2 wurden eingeschlossen von H-Bestimmungen mit Brom, und die H-Konzentration im Sauerstoff-Versuch daraus gemittelt. Die Temperatur der Reaktionszone war bei 50% O_2-Zusatz 50—60° C. Die Spalten 6 und 7 der Tab. 1, die einige der Versuchsergebnisse zeigt, geben die Ausbeuten an H_2O pro H-Atom, bezw. H_2O_2 pro 100 H-Atome. Man sieht, daß pro H mehr als ein H_2O gebildet wird, und daß H_2O_2 nur in der Größenordnung von 1% des H_2O auftritt. Die Werte schwanken erheblich, und ein etwaiger Einfluß der Sauerstoff- bezw. H-Konzentration ist nicht erkennbar.

Tabelle 1.

Nr.	H_2 1/h	O_2 1/h	p mm	H Vol %	$\frac{H_2O}{H}$	$\frac{H_2O_2}{100\,H}$
1	50	—	35	0.25	—	—
2	50	5	33	(0 24)	—	1.2
3	50	8	32	(0.23)	—	1.3
4	50	—	36	0.24	—	—
5	50	5	33	(0.22)	4.0	—
6	50	5	34	(0.20)	3.5	3.8
7	50	—	37	0.19	—	—
8	50	—	39	0.47	—	—
9	50	25	35	(0.41)	6.0	2.3
10	50	—	39	0.35	—	—
11	50	—	39	0.31	—	—
12	50	25	36	(0.30)	2.1	2.9
13	50	25	37	(0.29)	—	4.0
14	50	—	38	0.28	—	—
15	50	—	38	0.52	—	—
16*	50	25	34	(0.46)	3.7	1.5
17	50	—	37	0.20	—	—
18	50	25	33	(0.15)	1.2	5.0
19	50	—	37	0.10	—	—
20	50	—	39	0.20	—	—
21	50	25	35	(0.14)	1.6	5.0
22	50	—	38	0.09	—	—

Bem. H. in Vol.% vom H_2, Klammerwerte geschätzt
*) das ganze Reaktionsgefäß mit HPO_3 beschmiert.

Blindversuche zeigten, daß H_2 und O_2 keine wägbaren Mengen Wasser mitführten und daß die von den heißen Gasen des Lichtbogens aus einer frischen HPO_3-Schicht freigemachten H_2O-Mengen innerhalb der Bestimmungsfehler blieben.

Die H_2O-Ausbeuten sind also reell. Es bleibt zu zeigen, daß etwa mehr entstandenes H_2O_2 nicht durch äußere Einflüsse auf dem Wege der Bestimmung zerstört wurde. Dazu wurde dem normalen Wasserstoffstrom durch die Zuführungsrohre bei R statt des Sauerstoffs ein Wasserstoffstrom beigemengt, der über ein wenig H_2O_2 bekannter Menge in einem Quarzrohr strömte und dieses mit fortdestillierte. Wie die Versuche 1—4 der Tabelle 2 zeigen, konnte dieses H_2O_2 zu 80—85% in der Falle wiedergefunden werden, wenn der Bogen nicht brannte.

Tabelle 2.

Nr.	H_2O_2 vorher	Bogen	Trägergas	H_2O_2 nachher	%H_2O_2 wiedergef.
1	6.9	aus	H_2	5.5	80
2	7.3	an		1.8	25
3	6.6	aus		5.7	87
4	6.1	an		0 9	5
5	—	aus	He	3.34	
6	—	an		3.30	

H_2O_2 in ccm n/100-$Na_2S_2O_3$.

War dagegen der Bogen in Betrieb, so wurde das H_2O_2 größtenteils zerstört und nur 15—25% blieben erhalten. Inzwischen hat Geib (26) nachgewiesen, daß H_2O_2 durch H-Atome rasch zerstört wird, sodaß dies Ergebnis nicht verwunderlich ist und nicht ausschließt, daß H_2O_2 in erheblichen Mengen gebildet wird. Hier interessiert aber, ob vielleicht Wolfram-Staub aus dem Bogen das Peroxyd zerstört. Zwar war ein Beschlag auch nach längerer Betriebszeit stets nur im obersten Teil des Kühlrohrs zu erkennen, niemals aber auch nur spurenweise im Reaktionsgefäß, doch dürften schon sehr kleine Mengen W-Staub stark katalytisch wirksam sein. Um den Einfluß der Atome auszuschalten, wurde daher in weiteren Versuchen sauerstoffreies Helium statt Wasserstoff in

die Apparatur geleitet. Der Bogen brennt in Helium etwas anders als in Wasserstoff, der Spannungsabfall ist kleiner, und die Anode wird nicht so heiß, weil die Rekombinationswärme der Atome fortfällt. Dennoch war leicht zu erkennen, daß die Zerstäubung von der in H_2 nicht sehr verschieden war. In dem kleinen Quarzgefäß befand sich nunmehr ein Vorrat hochkonzentrierten H_2O_2, und es wurde die innerhalb der Versuchszeit überführte Menge H_2O_2 einmal bei brennendem und einmal bei nichtbrennendem Bogen bestimmt. Tab. 2, Versuch 5—6 zeigt ein Beispiel solcher Versuche, aus denen einwandfrei hervorging, daß eine Zerstörung des H_2O_2 nicht stattfindet.

Dieser Befund zwingt zu dem Schluß, daß die gefundenen Peroxydausbeuten die tatsächlichen, in der Reaktion gebildeten Mengen richtig wiedergeben.

Schlüsse aus den Versuchen

Die Versuche ergeben, daß die Reaktion zwischen H und O_2 eine Kettenreaktion ist, deren Ketten schon bei 50—60° C eine Länge von einigen Gliedern haben. Das Hauptprodukt der Reaktion ist Wasser, die Ausbeute an Wasserstoffperoxyd ist zwei Größenordnungen kleiner.

Dies Ergebnis ist nicht zu vereinen mit den photochemischen Versuchen von Marshall (4), Bates u. Mitarbeitern (5—9) und von Frankenburger u. Klinkhardt (3), die alle Hg als Sensibilisator benutzten. Marshall fand eine Quantenausbeute für H_2O_2 von 2.6, Frankenburger bis zu 2, im Mittel 1.2, und Bates konnte bis 85%iges H_2O_2 ausfrieren. Nun erschien kürzlich eine Mitteilung von Evans (27), nach der kein Unterschied besteht in Geschwindigkeit und Temperaturkoeffizient der Hg-sensibilisierten Reaktion von O_2 mit H_2 gegenüber der mit D_2. Melville (29) fand ebenfalls keinen Unterschied der Geschwindigkeiten bei 20°, sofern nicht O_2 in großem Ueberschuß vorhanden war und damit vorwiegend die Desaktivierung des angeregten Hg' besorgte. Da, ebenfalls nach Evans (28), die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz von Hg durch D_2 nicht merklich verschieden ist von der durch H_2, so spricht dieser Befund gegen den

Mechanismus von Bates (8), denn für schweren Wasserstoff sollte die Konstante der Reaktion

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H \qquad (4)$$

einen kleineren Wert annehmen als für H_2. Die Reaktion

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 \qquad (5)$$

wird ebenfalls merklich, jedoch weniger als Reaktion (4), verlangsamt werden. Sie allein gäbe zudem nur eine Quantenausbeute von 1. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion kann also offenbar nicht eine solche sein, bei der eine H-H oder H-X Bindung gebrochen wird. Auch findet Evans als Reaktionsprodukt nur Wasser. Der Widerspruch zu den Arbeiten von Marshall und von Bates veranlaßt den Autor zu dem bemerkenswerten Schluß, daß die Reaktion in Gegenwart von Hg, das möglicherweise am Mechanismus teilnimmt, wahrscheinlich zu kompliziert ist, als daß man sie durch einen einfachen Mechanismus wiedergeben könnte.

Geib u. Harteck (30) untersuchten die Reaktion der H-Atome, die bei geringem Druck in der Entladung erzeugt wurden, mit Sauerstoff zwischen —190 und +100 °C. Sie fanden, daß es eine Wasserbildungsreaktion gibt, die nicht über H_2O_2 als Zwischenprodukt verläuft. Diese kann nur sein

$$H + O_2 + H_2 = H_2O + OH \qquad (1a)$$

bezw.

$$H + O_2 + M = HO_2 + M \qquad (1)$$

und

$$HO_2 + H_2 = H_2O + OH \qquad (2).$$

Um die hohen H_2O_2-Ausbeuten der mit Hg arbeitenden Autoren zu erklären, nehmen Geib u. Harteck eine Aktivierungswärme für Reaktion (2) an, derart daß k_3 etwa 10^5 mal größer wird als k_2. Andererseits sind die zwischen —190 und +100 °C gefundenen Wassermengen größenordnungsmäßig gleich, daher soll die Reaktion (1a) keine Aktivierungswärme besitzen. Dieser Schluß ist offenbar gezwungen, denn es ist nicht einzusehen, weshalb das Molekül HO_2, das sich gleich nach der Bildung im Dreierstoß von dem Stoßpaar HO_2 nur um einen kleinen Energiebetrag unterscheiden wird, soviel von der

Reaktionsfähigkeit dieses Stoßpaars eingebüßt haben sollte. Eher wäre es plausibel, mit Bodenstein u. Schenk (1) anzunehmen, daß Reaktion (1) bei jedem Dreierstoß geht und Reaktion (2) zumindest einen sterischen Faktor hat, den Reaktion (1a) auch besitzt. Also würde bei M = H_2 Reaktion (1) häufiger sein als Reaktion (1a).

Am ehesten verträglich mit den soeben besprochenen Untersuchungen an nichtsensibilisierten Reaktionen sind von allen mit der Hg-Methode gewonnenen Ergebnissen diejenigen von Farkas u. Sachsse (16) über die Herabsetzung der stationären H-Konzentration durch Sauerstoff in einem statischen System. Mit Sicherheit läßt sich aus der gefundenen Druckabhängigkeit entnehmen, daß der Verbrauch der H-Atome durch O_2 bei ihnen im Dreierstoß erfolgt. Dies verdient deshalb hervorgehoben zu werden, weil von Bates (9) und ganz neuerdings von Jackson (31) immer noch die Möglichkeit einer rein bimolekularen Anlagerung $H + O_2 = HO_2$ vertreten wird, obwohl die Existenz eines derartigen Assoziationsproduktes hoher Lebensdauer (10^{-7}—10^{-9}sec) und gleichzeitig großer Bildungswahrscheinlichkeit theoretisch sehr zweifelhaft sein dürfte.

Nach Farkas u. Sachsse soll Reaktion (1) nur bei jedem 500. Dreierstoß gehen. Bei der vorliegenden Untersuchung war jedoch $[O_2]$ im Mittel nur 200 mal größer als [H]. Da mehrere H_2O pro H-Atom gebildet werden, muß die Stoßausbeute der Reaktion (1) größer als $^1/_{100}$ sein, denn $H + H + H_2 (M) = H_2 + H_2 (M)$ geht bei jedem Stoß. Außerdem ist folgendes zu bedenken. Bei den Versuchen dieser Arbeit hat H etwa 10^4 Dreierstöße pro sec. Die Gasstrahlen treten in die Reaktionszone mit einer Geschwindigkeit von 14 bezw. 10 m/sec, somit dürfte bei den Gefäßdimensionen (r=2 cm, L=12 cm) das Reaktionsgemisch eine Zeit von etwa 10^{-2}sec benötigen, um zur Wand zu gelangen. Die Diffusion der Atome benötigt überschlagsweise nach $x^2=2Dt$ ca. $^1/_{10}$ sec bis zur Wand und wird gegenüber der Strömung nicht ins Gewicht fallen. Da die Atome offenbar einigemale regeneriert werden, ehe ein Kettenträger an der Wand verschwindet, ist eine erheblich kleinere Stoßausbeute als 10^{-1} auch aus diesem Grunde schwerlich mit den Befunden verträglich. Die Autoren haben auch

bereits selbst die Diskrepanz ihres Resultats mit dem der Sauerstoffhemmung bei der HCl-Bildung (1) erörtert, aus der sich ein Verhältnis $k_{H+Cl_2}/k_{H+O_2} = 32$ ergibt. Die Stoßausbeute von $H + Cl_2$ wurde von Bodenstein auf 10^{-2} geschätzt, während Sommer (32) als untere Grenze $4 \cdot 10^{-2}$ angibt. Man kann den von Sommer gemessenen Wert für $k_{H+Cl_2}/k_{H+HCl} \cong 77$ (bei Zimmertemperatur) auch mit dem Wert der Stoßausbeute von $H + HCl$ kombinieren, der sich aus der Aktivierungswärme von 5 kcal für die Gegenreaktion unter Annahme eines sterischen Faktors von $^1/_{10}$ auf 10^{-4} abschätzen läßt (1), und erhält für die Stoßausbeute von $H + Cl_2$ etwas weniger als 10^{-2}. Man kommt also mit diesem Material stets zu dem Schluß, daß $H + O_2$ bei etwa jedem Dreierstoß reagiert.

Einerseits bringen also die Versuche von Farkas u. Sachsse eine neue Widerlegung des Mechanismus' von Bates insofern, als Reaktion (1) im Dreierstoß verlaufen muß, und die Reaktion $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ (4) damit wahrscheinlich endotherm wird. Diese Reaktion kann bei Farkas u. Sachsse auch deshalb nicht in nennenswertem Umfange stattfinden, weil die stationäre H-Konzentration in Gegenwart von O_2 dem Totaldruck, d. h. hier praktisch dem H_2-Druck, umgekehrt proportional ist, Reaktion (4) aber verlangt, daß [H] weniger als proportional mit dem H_2-Druck abnimmt. — Andererseits gibt es wiederum keine einfache Möglichkeit, diese Ergebnisse in Einklang zu bringen mit denen der nichtsensibilisierten Reaktionen, zu denen sich neuerdings die Versuche von Jackson (31) gesellen, und denen der Chlorknallgaskette.

Es erscheint daher nach den hier aufgezeigten Widersprüchen, besonders im Hinblick auf die Arbeit von Evans und die vorliegende, daß bestrahltes Hg in der Knallgasreaktion sich nicht auf die Lieferung der H-Atome beschränkt, sondern in Analogie zu anderen Sensibilisatoren wie NH_3, NO_2 (20, 33, 34) auch den Verlauf der Sekundärprozesse maßgeblich beeinflußt. Daher soll hier bewußt darauf verzichtet werden, eine Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der sensibilisierten Reaktionen und den an reinen Gasen gewonnenen Erfahrungen zu suchen.

Jackson (31) hat die Reaktion von H-Atomen aus der Entladung mit O_2, ebenso wie schon Geib u. Harteck, und von OH-Radikalen aus der Wasserdampfentladung untereinander und mit CO untersucht. Er konnte bis zu 77% des mit H reagierenden O_2 als H_2O_2 wiederfinden. Dies ist durchaus verständlich und kein Beweis für den Bates'schen Mechanismus. Bei den geringen Drukken ist Reaktion (1) im Gasraum natürlich zu selten, sie geht höchstens langsam an der Wand. Die H-Atome lagern sich jedoch im Ausfriergefäß bei —190° C an Sauerstoff an unter Bildung eines wahrscheinlich isomeren H_2O_2, wie von Geib u. Harteck gezeigt wurde (35, 30). Aus der Wasserdampfentladung konnte ferner 25% des Wassers als H_2O_2 erhalten werden, ebenso wie früher schon Rodebush u. Wahl (36) aus der elektrodenlosen Entladung bis zu 58% gefunden hatten. Jackson zeigte, daß OH auch in geraumer Entfernung von der Entladung noch CO zu oxydieren vermag, d. h. die Reaktion

$$OH + OH + M = H_2O_2 + M \qquad (5a)$$

geht erwartungsgemäß im Gasraum zu selten, dafür aber quantitativ an der Wand des Ausfriergefäßes. Es besteht daher weder ein Grund, eine Reaktion

$$OH + OH = H_2O + O \qquad (5b)$$

(37, 26) anzunehmen, noch eine Anlagerung OH + OH $= H_2O_2$ im Zweierstoß (36), zumal Oldenberg (38) gezeigt hat, daß man die OH-Banden unter geeigneten Bedingungen nach Abschalten der Entladung auch in Absorption erhalten kann.

Eine rasche Reaktion der OH-Radikale untereinander findet also nicht statt. Bei uns müssen sie den Kettenträger erneuern nach

$$OH + H_2 = H_2O + H \qquad (6).$$

Diese Reaktion darf, wie auch Geib u. Harteck gefordert haben, keine große Aktivierungswärme haben. Die Abschätzung einer unteren Grenze durch Frankenburger (3) ist nach dem oben dargelegten für uns von zweifelhaftem Wert und unannehmbar. Eine weitere Abschätzung von v. Elbe u. Lewis (39) gibt nur eine obere Grenze von 14 kcal. Bei unseren Versuchen darf Reaktion (6) nicht langsamer als (1) gehen, d. h. schneller als bei jedem

10^5ten Stoß, also muß $q_6 < 7$ kcal sein. Für die gefundene Wasserbildung dürfte schließlich kaum eine andere Deutung möglich sein.

Bei den Versuchen über die Zerstörung des H_2O_2 durch H-Atome, die laut Geib (26) in erster Stufe nach

$$H + H_2O_2 = H_2O + OH$$

erfolgt, wird dann mehr als 1.5 H_2O pro zerstörtes H_2O_2 gebildet, wenn tatsächlich OH nach Reaktion (6) so schnell wie gefordert reagiert. Dies war in einigen Versuchen dieser Arbeit der Fall, doch ließen sich die innerhalb einer erträglichen Versuchszeit anfallenden Wassermengen nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmen, um hieraus sichere Schlüsse ziehen zu können. Geib plädiert für die Reaktion (5b), die durch die Versuche von Rodebush u. Wahl (36) und Jackson (31) widerlegt ist, weil er für ein zerstörtes H_2O_2 bis zu $^1/_4$ O_2 als H_2O finden konnte. Hierfür könnte auch die Reaktion (6) verantwortlich sein. Die Versuche von Geib zur H_2O_2-Bildung aus $H+O_2$ erscheinen nicht stichhaltig, weil er zur Beseitigung der H-Atome vor dem Ausfriergefäß Silber benutzte und damit auch vielleicht gebildetes H_2O_2 zum größten Teil zerstört haben dürfte.

Als wahrscheinlichster Mechanismus der untersuchten Reaktion erscheint demnach die Folge

$$H + O_2 + M = HO_2 + M \qquad (1)$$

$$HO_2 + H_2 = H_2O + OH \qquad (2)$$

$$OH + H_2 = H_2O + H \ldots \qquad (6)$$

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 \qquad (5)$$

Der Kettenabbruch erfolgt unter den Bedingungen der vorliegenden Untersuchung wahrscheinlich an der Wand. Die Vereinigung der Atome, bezw. der OH, im Dreierstoß ist zu langsam. Da das Verhältnis $H_2O/H_2O_2 = 10^2$ ist, die Ketten aber nur wenige Glieder haben, kann Reaktion (5) am Kettenabbruch nur unbedeutend beteiligt sein. In einigen Versuchen (z. B. Vers. 16, Tab. 1) war die Wand des Reaktionsgefäßes mit HPO_3 vergiftet, es zeigte sich jedoch kein Einfluß auf die Länge der Ketten. Trotzdem kann der Abbruch natürlich an der

Wand erfolgen, denn über die Wirkung einer so behandelten Wand auf andere Kettenträger als H, etwa OH oder HO_2, läßt sich nichts aussagen.

Reaktion (1) muß, wie wir gesehen haben, bei etwa jedem Dreierstoß gehen. Setzen wir nun bei unseren Drucken das Verhältnis $K_{HO_2} + H_2 : K_H + O_2 \approx 50$, was einer Stoßausbeute für R. (2) von 10^{-3} entspräche, und schätzen wir daraus $[HO_2] \approx 3 \cdot 10^{-5}[H_2]$, so folgt für $H_2O/H_2O_2 = k_2[H_2]/k_5 \cdot [HO_2] \geqq 30$. Das experimentell gefundene Verhältnis H_2O/H_2O_2 war meistens größer. Bei der Rechnung war angenommen, daß Reaktion (5) bei jedem Stoß geht; da man einen sterischen Faktor von $^1/_{10}$ jedoch kaum umgehen kann, heißt das, eine Stoßausbeute von 10^{-3} für die Reaktion (2) ist bereits die obere Grenze. Eine kleine Aktivierungswärme für diese Reaktion wird damit durchaus wahrscheinlich, und man könnte sich vorstellen, daß diese Aktivierungsenergie bei den Versuchen von Geib u. Harteck deshalb nicht merklich in Erscheinung trat, weil die Reaktion wegen der Seltenheit der Dreierstöße in der Gasphase an der Wand vor sich ging.

Natürlich sind die hier vorgenommenen Abschätzungen sehr roh, und es kann die Möglichkeit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß noch ein anderer Weg zur H_2O_2-Bildung führt. Jedenfalls ist der hier erörterte Mechanismus zur Zeit der einzige, der die Beobachtungen befriedigend wiedergibt. Schließlich ist zu bedenken, daß die Versuche der vorliegenden Arbeit für die Beurteilung des Problems erhebliche Beachtung beanspruchen dürfen, weil sie mit reinen Gasen und bei Drucken ausgeführt wurden, bei denen auch Dreierstoßreaktionen in Frage kommen.

Zusammenfassung

Die Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Sauerstoff wird bei etwa 40 mm Hg Druck und 50—60°C untersucht.

Zur Erzeugung der H-Atome dient ein Wolfram-Lichtbogen. Der aktivierte Wasserstoff passiert nach dem Verlassen des Bogens einen Kühler, dessen Wände für

die Vereinigung der Atome vergiftet sind. Im kalten Wasserstoff wird aus der Bromwasserstoffbildung der Atomgehalt zu 0.2 bis 0.5 % bestimmt.

Elektrisch geheizte Wolfram-Wendeln sind zur Spaltung des Wasserstoffs ebenfalls gut geeignet.

Die untersuchte Reaktion ist eine Kettenreaktion mit einigen Gliedern bei Zimmertemperatur. Als Reaktionsprodukt wird Wasser gefunden, das etwa 1 % Wasserstoffperoxyd enthält.

Das Ergebnis der Versuche wird mit denen anderer Autoren verglichen. Der Mechanismus der Reaktion wird erörtert.

Literaturverzeichnis

1. Bodenstein, M. u. P. W. Schenk, Z. phys. Ch. (B) 20, 420. 1933.
2. Farkas, L., F. Haber u. P. Harteck, Naturw. 18, 266. 1930.
3. Frankenburger, W. u. H. Klinkhardt, Z. phys. Ch. (B) 15. 421. 1931.
4. Marshall, A. L., J. physic, Chem. 30, 34, 1078, 1634. 1926. J. Am. Chem. Soc. 49, 2763. 1927. und 54, 4460. 1932.
5. Bates, J. R. u. G. I. Lavin, J. Am. Chem. Soc. 55, 81. 1933.
6. Bates, J. R. u. D. J. Salley, J. Am. Chem. Soc. 55, 110. 1933.
7. Bates, J. R., J. Am. Chem. Soc. 55, 426. 1933.
8. Bates, J. R., J. Chem. Phys. 1, 457. 1933.
9. Bates, J. R., Z. phys. Ch. (B) 22, 469. 1933.
10. Kroepelin, H. u. E. Vogel, Naturw. 20, 821. 1932. Angew. Chem. 46, 352. 1933. -DRP 607 115.
11. Bogdandy, St. v., M. Polanyi u. G. Veszi, Angew. Chem. 46, 15. 1933.
12. Steiner, W. u. F. W. Wicke, Z. phys. Ch. Bodenstein-Festband 817. 1931.
13. Steiner, W., Z. phys. Ch. (B) 15. 249. 1932.
14. Amdur, I. u. A. L. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 55, 1395, 2615. 1933.
15. Smallwood, H. M., J. Am. Chem. Soc. 56, 1542. 1934.
16. Farkas, L. u. H. Sachsse, Z. phys. Ch. (B) 27, 111. 1934.
17. Senftleben, H. u. W. Hein, Ann. Physik 22 (5), 1. 1935.
18. Zeise, H., Z. Elektrochem. 40, 885. 1934.
19. Havlicek, F. J., Diss. 1933.

20. Haber, F. u. F. Oppenheimer, Z. phys. Ch. (B) 16, 443. 1932.

21. Wartenberg, H. v. u. G. Schultze, Z. phys. Ch. (B) 6, 261. 1930.

22. Bodenstein, M. u. G. Jung, Z. phys. Ch. 121, 127. 1926.

23. Jost, W., Z. phys. Ch. (B) 3, 95. 1929.

24. Bach, F., K. F. Bonhoeffer u. E. A. Moelwyn-Hughes, Z. phys. Ch. (B) 27, 71. 1934.

25. Schwab, G. M., Z. phys. Ch. (B) 27, 452. 1934.

26. Geib, K. H., Z. phys. Ch. 169, 161. 1934.

27. Evans, G. M., J. Chem. Phys. 2, 726. 1934.

28. Evans, G. M., J. Chem. Phys. 2, 445. 1934.

29. Melville, H. W., J. Chem. Soc. London 1934, 1243.

30. Geib, K. H. u. P. Harteck, Z. phys. Ch. 170, 1. 1934.

31. Jackson, W. F., J. Am. Chem. Soc. 57, 82. 1935.

32. Sommer, A., Diss. 1934.

33. Taylor, H. S. u. D. J. Salley, J. Am. Chem. Soc. 55, 96. 1933.

34. Farkas, L. u. P. Harteck, Nat. 126, 351. 1930.

35. Geib, K. H. u. P. Harteck, Ber. 65, 1551. 1932.

36. Rodebush, W. H. u. M. H. Wahl, J. Chem. Phys. 1, 696. 1933.

37. Bonhoeffer, K. F. u. T. G. Pearson, Z. phys. Ch. (B) 14, 1. 1931.

38. Oldenberg, O., J. Chem. Phys. 2, 713. 1934.

39. Elbe, G. v. u. B. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 54, 552. 1932.

Vorstehende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1934 bis März 1935 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein, der mir diese Arbeit gab und mir seine weitgehendste Unterstützung gewährte, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Den Herren Prof. Dr. Günther und Doz. Dr. H. J. Schumacher danke ich für ihre freundliche Beratung, der Osram- Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung GmbH. für die Anfertigung der Wolfram-Elektroden.

Lebenslauf

Ich, Werner Heimsoeth, wurde am 19. 10. 1910 als Sohn des Landmessers Max Heimsoeth zu Bielefeld geboren. Ich besuchte das Gymnasium zu Gütersloh, seit 1921 das Realgymnasium Bielefeld, wo ich Ostern 1929 das Abiturium bestand. Ich studierte darauf Chemie, Physik und Mathematik an der Universität Greifswald, wo ich im S. S. 1932 den 1. Teil der Verbandsprüfung für Chemiker ablegte. Vom W. S. 1932/33 bis W. S. 1934/35 studierte ich an der Universität Berlin, wo ich im Winter 1933 den 2. Teil der Verbandsprüfung bestand. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung einer Doktorarbeit im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Bodenstein beschäftigt.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Bodenstein, Fredenhagen, Fricke, Günther, Helferich, Hückel, Jung, Kneser, Krüger, Leuchs, Ohle, Schmidt, Schumacher und Wohl.